(9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

[®] Patentschrift ① DE 3901690 C1



DEUTSCHES PATENTAMT (21) Aktenzeichen:

P 39 01 690.0-43

Anmeldetag: Offenlegungstag: 21. 1.89

Veröffentlichungstag.

der Patenterteilung:

29. 3.90

(51) Int. Cl. 5;

C 09 J 157/10

C 09 J 133/02 C 09 J 135/00 C 09 J 133/14 C 09 J 133/24 C 09 J 7/02 // C09J 171/02 (C08J 3/24, C08L 33:02,35:00, C08K 5:07,5:10,5:15, 5:34,C08L 61:28)

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Lohmann GmbH & Co KG, 5450 Neuwied, DE

(74) Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72) Erfinder:

Czech, Zbigniew, Dipl.-Chem. Dr., 5400 Koblenz, DE; Wehmann, Jörg, 5455 Hardert, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Drückschriften:

NICHTS ERMITTELT

(A) Wasserlösliche Haftklebemassen und ihre Verwendung zur Herstellung von dauertemperaturbeständigen, auf feuchten Substraten haftenden Spleißbändern

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Haftklebemasse, die aus:

a) wenigstens einem wasserlöslichen Copolymerisat aus 55 bis 90 Gew. - % wenigstens einer Vinylcarbonsäure 5 bis 35 Gew.-% wenigstens eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acrylats

bis 15 Gew.-% wenigstens eines N-substituierten (Meth-)acrylamidderivats und

0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Vinylcarbonsäuresal-

b) wenigstens einem wasserlöslichen Weichmacher aus der Gruppe der Polyoxyalkylene mit einer Molekularmasse bis 1000 in einer Menge von 50 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf die Masse des Copolymerisats a)

c) 0,1 bis 8 Gew. Teile eines Vernetzungsmittels, bezogen auf die Masse des Copolymerisats a)

besteht und die Verwendung dieser Haftklebemassen zur Herstellung von Spleißbändern.

DE 39 01 690 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Haftklebemassen, die nach der Beschichtung und Trocknen als selbstklebende Filme außer einer exzellenten thermischen Dauerresistenz eine hohe Haftung zum Papier und anderen feuchten Substraten aufweisen und ihre Verwendung zur Herstellung von dauertemperaturbeständigen auf feuchten Substraten haftenden Spleißbändern.

Die bekannten wasserlöslichen Haftklebemassen werden auch unter anderem zur Herstellung von wasserdispergierbaren Spleißbändern verwendet werden und sind anhand folgender Patentschriften beschrieben: US-A 28 38 421 Mischung aus Polyacrylsäure und Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol,

US-A 33 21 451 Copolymer auf Basis von Acrylsäureestern und aminogruppenhaltigen Methacrylaten,

DE-C 21 42 770 Mischung aus Acrylsäureestercopolymerisaten, ethoxyliertem Polyvinylalkohol, Polyvinylmethylether und Polyvinylpyrrolidon

DE-C 22 36 575 Polyvinylether-Dispersion,

US-A 38 65 770 Acrylsäure/Acrylsäureester-Copolymere neutralisiert mit Alkanolaminen unter Zusatz von weichmachenden Polyoxyethylenverbindungen

DE-C 23 11 746 Vinylmethylether/Maleinsäure-Copolymerisate abgemischt mit einem Alkylphenoxypolyglykolether und nicht umgesetzten Alkylphenoxyglykolethern als Weichmacher,

DE-C 29 04 233 und EP-B 00 58 382 Acrylsäureester/Acrylsäure-Copolymerisate neutralisiert mit tertiären ethoxylierten N-Alkylalkandiaminen und Alkalien

EP-B 00 81 846 Acrylsäure/gegebenenfalls Acrylsäureester/Acrylamid-Copolymerisate abgemischt mit mehrwertigen klebrigmachenden Alkoholen und Alkalien,

US-A 44 13 080 carboxylgruppenhaltige Copolymerisate auf Isooctylacrylat/Butylacrylat-Basis abgemischt mit wasserlöslichen Polyoxyethylenderivaten und Tallharztackifiern,

US-A 44 42 258 Alkoxyalkylacrylat/N-Alkylaminoacrylat-Copolymere abgemischt mit wasserlöslichen Polyethern- oder Polyalkohol-Derivaten,

EP-B 01 41 504 carboxylgruppenhaltige Copolymerisate auf Isooctylacrylat/Butylacrylat-Basis abgemischt mit Phosphorsäureestern und OH-funktionellen ethoxylierten Weichmachern,

EP-B 01 47 067 wasserlösliche Haftklebemassen auf Basis von 2-Ethylhexylacrylat, Methacrylsäure und hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten,

ÜS-A 45 18 745 wasserlösliche Haftklebemassen aufgebaut aus Vinylphosphonsäure, Acryl- oder Methacrylamid, Vinylsulphonsäure und Vinylphosphonsäureestern,

DE-C 34 23 446 wasserlösliche Terpolymere auf Basis von N-Vinyllactam, N-Vinylsäureamiden, Acrylsäure(salzen) und Alkylvinylethern,

DE-A 38 25 527 wasserlösliche Haftklebemassen auf β -Acryloyloxypropionsäure-Basis.

Die bisher eingesetzten wasserlöslichen Haftklebemassen weisen verschiedene Nachteile auf, die ihre kommerzielle Verwendung einschränken. Die Mängel dieser Produkte bestehen darin, daß die bekannten wasserlöslichen Haftklebemassen nicht auf Dauer hochtemperaturbeständig sind und ihre Wasserlöslichkeit nach einer thermischen Belastung drastisch abnimmt. Derartige Haftklebemassen haften auch nicht ausreichend auf feuchtem Papier und anderen feuchten Substraten. Dies trifft auch für die Produkte aus EP-B 00 81 846 zu, die als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine wasserlösliche Haftklebemassen zu synthetisieren, die die oben erwähnten Mängel nicht mehr aufweist und die insbesondere neben einer ausgezeichneten Dauerhitzebeständigkeit gleichzeitig eine gute Haftung zu feuchten Materialien und eine ausreichende Wasserlöslichkeit aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mittels wasserlöslicher Haftklebemassen, die aus Vinylcarbonsäure, Hydroxyl(meth)acrylat, N-substituierten (Meth)-acrylamid und Vinylcarbonsäuresalzen aufgebaut sind.

Gegenstand der Erfindung sind somit wasserlösliche Haftklebemassen, bestehend aus folgenden Komponenten

- a) 100 Gew. Teile wenigstens eines wasserlöslichen Copolymerisats aus
- 55 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Vinylcarbonsäure

50

55

- 5 bis 35 Gew.-% wenigstens eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acrylats
- 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines N-substituierten (Meth-)acrylamidderivats und
- 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Vinylcarbonsäuresalzes,
- b) 50 bis 200 Gew. Teilen eines wasserlöslichen Weichmachers aus der Gruppe der Polyoxyalkylene mit einer Molekularmasse bis 1000 und
- c) 0,1 bis 8 Gew.-Teilen eines Vernetzungsmittels.

Als Vinylcarbonsäuren für das wasserlösliche Copolymerisat a) werden bevorzugt (Meth-)acrylsäure, β -A-cryloyloxypropionsäure, Vinylessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure oder Itaconsäure allein oder in Mischungen untereinander verwendet. Besonders bevorzugt sind (Meth-)acrylsäure und β -Acryloyloxypropionsäure.

Als hydroxylgruppenhaltige (Meth-)acrylate, d. h. Ester der (Meth-)acrylsäure werden die Hydroxyalkyl(meth-)acrylate bevorzugt, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth-)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)-acrylat oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, die allein oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden können.

Als N-substituierte (Meth-)acrylamidderivate kommen bevorzugt N-substituierte (Meth-)acrylamidderivate der allgemeinen Formel

$$CH_2 = C - C - N$$
 R_1
 R_2

zum Einsatz, in der R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Carboxylalkyl-, Carboxylaryl-, Acetylalkyl- oder Acetylalkoxyalkylgruppe, wobei R₁ oder R₂ auch ein Wasserstoffatom, R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein können.

Die Vinylcarbonsäuresalze, die zur Herstellung des wasserlöslichen Copolymerisats a) eingesetzt werden, sind bevorzugt Metall-, insbesondere Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze der vorstehend beschriebenen Vinylcarbonsäuren, wobei die Salze der (Meth-)acrylsäure und der β -Acryloyloxypropionsäure besonders bevorzugt sind. Als Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- und/oder Kaliumsalze zu nennen.

Als wasserlöslicher Weichmacher b) finden die Polyoxyalkylene mit einer Molekularmasse von kleiner als 1000 bevorzugt Verwendung. Beispiele hierfür sind Polypropylenglykol, Polyoxypropylen/Polyoxyethylen-Copolymer, Monoethylenglykoldimethylether oder Polyethylenglykoldimethylether.

Die vorstehenden Polyoxyalkylene können allein oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden:

Das Vernetzungsmittel c) besteht vorteilhaft entweder aus wenigstens einem Metallchelat, einem Metallsäureester, einem Epoxid, eine Aziridin, eine Triazin oder einem Melaminformaldehydharz. Besonders bevorzugt sind als Vernetzer die Metallchelate, insbesondere die der Übergangsmetalle wie Tianum und Zirkonium, z. B. mit Acetylaceton.

Die erfindungsgemäße wasserlösliche Haftklebemasse wird nach einer bevorzugten Herstellungsweise durch radikalische Polymerisation der zur Herstellung des Copolymerisats a) benötigten Komponenten in einem organischen Lösemittel vorgenommen, wobei anschließend an die Polymerisation die wasserlöslichen Weichmacher und Vernetzungsmittel zugesetzt werden. Als organische Lösemittel sind Aceton, Benzin mit Siedegrenzen 60/95 oder 80/110, Toluol, Isopropylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Ethylacetat und/oder Gemische der vorstehenden Lösemittel geeignet.

Die so erhaltene Haftklebemasse wird dann auf eine Trägerfolie aufgetragen, bei Temperaturen von etwa 100°C getrocknet und kann dann durch Kaschieren auf eine entsprechende Unterlage zu einem Spleißband verarbeitet werden.

30

55

65

Gegenstand der Erfindung ist somit ferner auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Haftklebemassen zur Herstellung von dauertemperaturbeständigen, auf feuchten Substraten haftenden Spleißbändern.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1

In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen war, werden 100 g Aceton und 100 g Butanol-1 vorgelegt und unter Rühren mittels eines elektrisch beheizten Ölbades zum Sieden gebracht. Zu diesem Lösemittelgemisch wurde ein Monomerengemisch aus 112 g Acrylsäure. 60 g 4-Hydroxybutylacrylat, 20 g N-Methylolacrylamid und 6 g eines 84%igen wäßrigen Natriumacrylates innerhalb von 3 h zudosiert. Das zudosierte Monomerengemisch enthält 2,0 g AIBN. Nach einer Zeit von 4 h wird die Polymerisation beendet. Das fertige Polymerisat (η =12,5 Pa s) wird mit Isopropylalkohol auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verdünnt mit 90 Gew.-% Polypropylenglykol 400 und 1,5 Gew.-% Zirconacetylacetonat (bezogen auf die gesamte Copolyacrylatmasse) abgemischt. Die so erhaltene Haftklebemasse wird auf eine siliconisierte Polyesterfolie aufgetragen, im Trockenkanal bei 115°C getrocknet und anschließend beidseitig durch das Kaschieren auf ein Teefilterpapier aufgebracht.

Beispiele 2 bis 18

Nach der Vorschrift von Beispiel 1 wurden die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Ausgangsmonomeren (Angaben in Gewichtsteilen) polymerisiert und danach mit wasserlöslichen Weichmachern und entsprechenden Vernetzungsmitteln abgemischt.

_
d)
_
_
a)
9
.73
_

Bei- spiel	Viny	Vinylcarbonsäure	iure	Hydroxylgrupi (Meth)acrylat	ylgruppe crylat	Hydroxylgruppenhaltiges (Meth)acrylat	N-Subs (Meth)	N-Substituiertes (Meth)acrylamid		Metalls	Metallsalz der Vinylcarbonsäure		Wasserlöslich Weichmacher	Wasserlöslicher Weichmacher		Vernetzer	, .	
• .	AS	APS	MAS	HEA	HBA	HPMA	NMN	MAGME	IBMA	NaA	NaAPS	\$,,	PPG 400	PEGDM 500	PG	ZrACA	вт	MFH
2	70	1	,	01	. ,	1			. 12		1	· 1	001	1.		2,1	1	
3	70	01	1.	. 1	01	. 1	∞	, J	1 '	. 1	. 2	f	06	1	. 1	1.1	8,0	i
4	9	5	5	01	ŀ	5	ŧ		9	٠,١,	À	i	i	100	: : 1		i	5,0
. 5	ı	80	1	1	ς 1	01		į		5		1,	!	, 1 s	. 75	6,0	ı	
9.	75	9	1	i	. 5	1	. 1	4	.9	ئس	ł	.—	091	ı		4,5	1	
, , ,	40	40	. I.,	5	ı	·~	.1.	. 1	٠ ٢	ص	1	11	120	. 1.	`, I	i	1,2	i
; ∞	. 1	ı	80	215	. 1.	ı	4	ŀ	1	· 1·	· ·		ï	ı	150	į.	1	7,0
. 6	ŧ	09	-1		. 1	20	. ·	. 1.	13	1	∞į	, 1	í	120		3,0	i	1 .
10	75	F.	-1	t	5.	9	· _	· .	1	, 6	I	ı		140		3;5	l	1
=	09	ı	1.		ı ´	25	l -		10	ر ا ا	. 5	ť	. 85	1	: 1		7,0	1
.12	70	2	ì	01	ı	ı	∞	. 1				. 2	150	1.	I.	1	1,8	, I
Ξ,	09	8=	l .	5	\$. 1	. 2	. 5	I ,	; . S		. T .	٦	110	í	2,5	4	3,5
4	10	ŀ	1		10	.6		·		ŀ	2	-	٠,	:	95	1	,I	2,5
15	55.	25	ı	ł.	- '	01	ĺ		9	℧.	· 1	J,	140	-1	1	4,0	ť.	1
. 91	40	20	15	. 1	5.	∞	4	. 1	4	?	. 2	j-	130		ì		8,1	. 1
11	80	. 10	L	1.	ı	8	.4	 - I	en. F	,		ŀ	1		160	5,0	, 1	1.
81	.65	l	ł	ı	1.	25	1	. 1	7	.1		ı	011	1,	1		1,5	
Abkür	vegnus	Abkürzungsverzeichnis	<u>2</u>								* ,	:		,				
AS	- Ac	- Acrylsäure			Z	NM'A -	- N-Methylo	fethylolacrylamid			PPG 400		olypropyte	englykol mit	einer M	- Polypropylenglykol mit einer Molekularmasse von 400	von 400	
APS MAS	√.√ M M	– B-Acryloyloxypro – Methacrýlsäure	B-Acryloyloxypropionsäure Methacrýlsäure	säure	≥ =	MAGME -	Methylacr Isobufoxyr	 Methylacrylamidoglykolatmethylether Isobutoxymethylacrylamid 	olatmethyle mid	ther	PEGDM 500 PG		olyethyler olyetykol	Polyethylenglykoldimethylether r Polyetykol (Molekularmasse 600)	thylether passe 600	– Polyethylenglykoldimethylether mit einer Molekulärmasse von 500 – Polyetykol (Molekulärmasse 600)	ekularmass	e von 500
HEA	- 2-1	fydroxye	2-Hydroxyethylacrylat		. z		- Natriumacrylat	rylat		٠	ZIACA	7 -	Zirkonacetylacetonat	lacetonat				
HBA	1	'Iydroxyb	4-Hydroxybutylacrylat		z	. SAV	- Natrium-A	rium-ß-Acryloyloxypropional	/propional		BT .	1	Butyltitanat	_				
НРМА	1	Hydroxyp	2.Hydroxypropylmethacrylat	acrylat	*	K.A	- Kaliumacryla	ylat			MFIH	Σ Ι :	lelaminfo	Melaminformaldehydharz	arz.			
2	D. 5. D 6.			117.	- A-1					F	, H. H. H.		40000			,	*	

Die Prüfwerte der auf diesem Wege erhaltenen wasserlöslichen Spleißbänder wurden in der Tabelle 2 zusammengestellt.

20°C 70°C 130°C 130°C 20°C 20°C 20°C 6°C 150°C 10°C 20°C <	Beispiel	Klebkr	aft (Stahl) (1	Klebkrafi (Slahi) (nach AFERA 4015) [N]	4015)		Klebkraft (Papier) (nach AFERA 4001) [N]		Tack (Stahl) (nach AFERA 4015) [N]	Dynamische Scherfestigkeit (Siliconpapier)	Wasser	Wasserlöslichkeit	
20,5 6,5 7,5 AB 7,5 AB 11,5 3,5 30-40 1631. 19 6 6,5 AB 5,5 AB 4 AB 11,5 3,5 30-35 1631. 22 9 6 AB 4,5 AB 11,5 4 20-30 1631. 21 11 9 AB 5 AB 11,5 4 20-30 1631. 20 8,5 AB 4,5 AB 13,5 AB 13,5 4 35-45 1631. 20 8,5 AB 3 AB 13,5 AB 13 4 35-45 1631. 20 8,5 AB 3 AB 15 4,5 25-35 1631. 21 12 5,5 AB 3,5 AB 16 4,5 25-35 1631. 22 13 9,5 AB 6 AB 16 6,5 4,5 1631. 24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 18 4 3,5 1631. 20 10 7,5 AB 6,		20°C	20°C	120°C	150°C	200°C	20°C	20°C		200°C	pH = 4	•	pH = 12
19 6 5AB 5,5AB 4 AB 11 3 30–35 1631 22 9 6 AB 4,5AB 3,5AB 11,5 4 20–30 1681 21 11 9 AB 5 AB 11,5 4 20–30 1681 20 8,5 6,5AB 6 AB 3,5AB 13 4 35–45 1681 20 8,5 6,5AB 6 AB 3,5AB 13 4 35–45 1681 14 5 3,5AB 3,AB 15 4,5 25–35 1681 20 12 1,5AB 3,AB 15 4,5 25–35 1681 22 13 9,5AB 6 AB 1,6 5,5 40–60 1681 24 11 8 AB 7,5AB 1,8 1,5 3,5 40–60 1681 20 10 7,5AB 4,5AB 1,8 4,5 4,5 1681 16,5		20,5	5,6	7,5 AB		4,5 AB	11,5	3,5		30-40	lösl.	lösl.	löst.
18 6 \$,5 AB 4,5 AB 1,5 AB 12 3,5 3,4 1681. 22 9 6 AB 4,5 AB 11,5 4 20-30 1681. 21 11 9 AB 5 AB 13,5 13,5 35-40 1681. 20 8,5 6,5 AB 6 AB 3,5 AB 13 4 35-45 1681. 14 5 3,5 AB 3,5 AB 10 2,5 18-28 1681. 22 13 9,5 AB 6 AB 13 3,5 40-60 1681. 24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 13 3,5 40-60 1681. 24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 17 3,5 40-60 1681. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 1,4 AB 1,4 3,5 4,5 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6 1,6	3 .	61	. 9	6,5 AB	5,5 AB		11	ლ		30-35	lösl	lösl.	lösl.
22 9 6 AB 4,5 AB 11,5 4 20-30 1681. 21 11 9 AB 5 AB 4 AB 13,5 3,5 162-30 1681. 20 8,5 6,5 AB 6 AB 3,5 AB 13 4 16-40 1681. 14 5 3,5 AB 3,5 AB 10 2,5 18-28 1681. 23 12 5,5 AB 3,5 AB 15 4,5 25-35 1681. 24 13 9,5 AB 6 AB 1,5 AB 18 4,5 55-70 1681. 24 11 8 AB 6,5 AB 18,5 4,5 55-70 1681. 24 11 8 AB 6,5 AB 18,5 4,5 55-70 1681. 24 11 8 AB 6,5 AB 18,5 14,5 3,5 1681. 25 16 10,5 8,5 AB 2,5 AB 14,5 3,5 4 40-65 1681.	4	18	9	5,5 AB	4,5 AB	3,5 AB	12	3,5		35-40	. lösl.	lösl.	lösl.
21 11 9 AB 5 AB 4 AB 13.5 3.5 30-40 1681. 20 8,5 AB 6,5 AB 3,5 AB 13 AB 13 4 35-45 1681. 14 5 3,5 AB 3,5 AB 15 AB 15 4,5 25-35 1681. 23 12 5,5 AB 3,5 AB 16 4,5 25-35 1681. 19 12 10 AB 6 AB 3,5 AB 13 3,5 40-60 1681. 24 11 8 AB 4,5 AB 18,5 4,5 50-70 1681. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 1,7 3,5 40-65 1681. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 17 3,5 40-65 1681. 19 10,5 8,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-53 1681. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 2,5 AB 2,5 4,5 2,5 1681. <td>S</td> <td>22</td> <td>6 .</td> <td>6 AB</td> <td>4,5 AB</td> <td></td> <td>11,5</td> <td>4</td> <td></td> <td>20-30</td> <td>lösl.</td> <td>lösl.</td> <td>löst.</td>	S	22	6 .	6 AB	4,5 AB		11,5	4		20-30	lösl.	lösl.	löst.
20 8,5 6,5 AB 6,5 AB 13 4 35-45 1681. 14 5 3,5 AB 3,5 AB 10 2,5 18-28 1681. 23 12 5,5 AB 3,5 AB 15 4,5 25-35 1681. 22 13 9,5 AB 6 AB 4,6 B 16 5,5 40-60 1681. 19 12 10 AB 6,5 AB 1,7 AB 1,8 AB 1,7 3,5 40-60 1681. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 1,4 AB <td>9.</td> <td>21</td> <td>=</td> <td></td> <td>5 AB</td> <td></td> <td>13,5</td> <td>3,5</td> <td></td> <td>30-40</td> <td>lösl.</td> <td>lösl.</td> <td>lösl</td>	9.	21	=		5 AB		13,5	3,5		30-40	lösl.	lösl.	lösl
14 5 3,5 AB 2,5 AB 10 2,5 18-28 1631. 23 12 5,5 AB 3,5 AB 15 AB 15 4,5 16.0 1631. 22 13 9,5 AB 6 AB 4 AB 16 5,5 40-60 1631. 19 12 10 AB 6,5 AB 1,5 AB 18,5 4,5 55-70 1631. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 1,7 3,5 40-65 1631. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 14,5 3,5 40-65 1631. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 14,5 3,5 40-65 1631. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 1631. 16,5 10,6 8,5 AB 2,5 AB 13,5 4,5 60-82 46-55 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,5 AB 20,5 4,5 60-82 46-55	٠	20	8,5	6,5 AB		3,5 AB		4		35-45	i lösl.	löst.	lösl.
23 12 5,5 AB 3,5 AB 15 4,5 5.5 40-60 1631. 12 13 9,5 AB 6 AB 4 AB 16 5,5 40-60 1631. 24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 17 3,5 50-70 1631. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 1,7 AB 14,5 3 40-65 1631. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 14,5 3 25-40 1631. 19 10,5 8,5 AB 4,5 AB 18,5 4 40-55 1631. 16,5 10,5 8,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 1631. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 2,5 AB 13,5 4,5 60-82 465. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 2,6,5 4,5 60-82 465. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 2,6,5 4,5 60-82	∞	14	,	3,5 AB	3 AB	2,5 AB	017	2,5		18-28	lösl.	lösl.	lösl.
22 13 9,5 AB 6 AB 4 AB 16 5,5 40-60 1681. 19 12 10 AB 6 AB 3,5 AB 13 3,5 6.5 AB 18,5 4,5 6.5 AB 18,5 4,5 6.5 AB 18,5 40-65 1681. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 17 3,5 40-65 1681. 19 10,5 8,5 AB 4,5 AB 18,5 4 40-55 1681. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 3,5 20,5 4,5 1681. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,5 AB 20,5 4,5 60-82 4681. 20,5 12,5 10 AB 8,5 AB 6,6 AB 13,5 60-82 4681.	6	. 23	12	5,5 AB	:3,5 AB		1.5	4,5		25-35	löst.	· lösl.	lösl.
19 12 10 AB 6 AB 3,5 AB 13 3,5 55-70 1681. 24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 18,5 4,5 50-70 1681. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 17 3,5 40-65 1681. 18,5 9,5 6,5 AB 2,5 AB 14,5 3 25-40 1681. 19 10,5 8,5 AB 4,5 AB 18,5 4 40-55 1681. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 13,5 3,5 55-35 1681. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,5 AB 20,5 4,5 60-82 4681. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 1681.	01	22	<u>C</u>	9,5 AB			91	5,5		40-60	löst.	. lösl.	lösl.
24 11 8 AB 7 AB 4,5 AB 18,5 4,5 50-70 16s1. 20 10 7,5 AB 6,5 AB 2,5 AB 17 3,5 40-65 16s1. 18,5 9,5 6,5 AB 3 AB 14,5 3 25-40 16s1. 19 10,5 8,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 16s1. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 13,5 20,5 4,5 60-82 16s1. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,0,5 4,5 60-82 16s1. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 16s1.	=	61	12	10.AB		3,5 AB	13	3,5		. 55-70	lösl.	lösl.	lösl.
20 10 7,5 AB 6,5 AB 2,5 AB 17 3,5 40-65 löst. 18,5 9,5 6,5 AB 3 AB 14,5 3 25-40 16st. 19 10,5 8,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 16st. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 13,5 3,5 60-82 16st. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 50,5 4,5 60-82 16st. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 16st.	12	24	÷		7 AB	4,5 AB	18,5	4,5		50-70	lösl.	lösl.	löst.
18,5 9,5 6,5 AB 3 AB 14,5 3 25-40 löst. 19 10,5 8,5 AB 4,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 16st. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 13,5 3,5 25-35 16st. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 50,5 4,5 60-82 16st. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 16st.	e î	70	10	7,5 AB	6,5 AB	2,5 AB	17	3,5		40-65	lösl.	lösl,	lösl
19 10,5 8,5 AB 4,5 AB 2,5 AB 18,5 4 40-55 16s1. 16,5 10 8 AB 6,5 AB 3 AB 13,5 3,5 25-35 16s1. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,5 AB 20,5 4,5 60-82 46s1. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 16s1.	14	5,81	5,6	6,5 AB	5 AB		14,5	~	:	25-40	lösl.	lösl	lösl.
16,5 10 8 AB 6,5 AB 3 AB 13,5 25-35 lösl. 26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 20,5 4,5 60-82 458l. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 16sl.	15	61	10,5	8,5 AB	4,5 AB	2,5. A.B.	18,5	4		40-55	lösl.	lösl.	lösl.
26,5 13,5 10 AB 8,5 AB 5,5 AB 20,5 4,5 60-82 10s1. 20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 10s1.	91	5,91	10		6,5.AB		13,5	3,5		25-35	löst.	löst.	Iösl.
20,5 12 10 AB 8 AB 6 AB 14,5 3,5 35-50 1681.	17	26,5	13,5		8,5 AB	5,5 AB	20,5	4,5	٠	60-82	lösl.	lösl.	lösl.
	18	20,5	12	10 AB		6 AB	14,5	3,5		35-50	lösl.	löst	lösl.

B = Adhäsionshruch

DE 39 01 690 C1

Vergleichsbeispiel (gemäß EP 00 81 846)

Es wurde eine Haftklebemasse aus 95 Gewichtsteilen Acrylsäure und 5 Gewichtsteilen Acrylamid hergestellt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Wasser und Aceton (Verhältnis 2:1), als Radikalbildner 0,6 Gewichtsteile Benzoylperoxid. Die Reaktionstemperatur betrug 74°C, der Feststoffgehalt 15 Gew.-%. Nach einer 6-stündigen Reaktion wurde das Polymerisat mit 1,7 Gewichtsteilen NaOH und 200 Gewichtsteilen Polyethylenglykolmonoethylether (M=270) bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polymers abgemischt, auf eine siliconisierte Polyesterfolie aufgetragen, im Trockenkanal bei 115°C getrocknet und beidseitig durch das Kaschieren auf ein Teefilterpapier aufgebracht.

Tabelle 3 zeigt den Vergleich eines Spleißbandes hergestellt gemäß Beispiel 1 der Erfindung (Spleißband 1) mit einem im Handel befindlichen Spleißband (Spleißband 2) und dem nach Vergleichsbeispiel gemäß EP 00 81 846 hergestellten Spleißband (Spleißband 3).

Tabelle 3

Vergleichende Prüfung wasserlöslicher Spleißbänder

20	Eigenschaften	-	Spleißband 1 (hergestellt nach Bspl. 1	Spleißband 2	Spleißband 3 (gemäß EP 00 81 846)
25	Klebkraft (Stahl) [N] 20° C 70° C		18,5 6,5	13 Träger teilt sich	13 Träger teilt sich
	Tack (Stahl)[N]		6,5	2	4
	Dynamische Scherfestigkeit [N], 150° C	;	50-72 AB	50-76 TR	16-18 KB
-30	Wasserlöslichkeit pH 12 pH 7 pH 4		löslich Iöslich Iöslich	löslich löslich löslich	löslich löslich löslich
35	AB — Adhäsionsbruch KB — Kohäsionsbruch TR — Trägerriß				· · · .

Ergebnis

Alle geprüften Spleißbänder zeigen ausgezeichnete Wasserlöslichkeit bei verschiedenen pH-Werten. Das nach Beispiel 1 hergestellte Spleißband 1 ist hinsichtlich Klebkraft und Tack den zum Vergleich getesteten Spleißbändern 2+3 überlegen.

Dynamische Scherfestigkeit

Gemessen an Siliconrohpapier bei 150°C und 200°C nach Anwalzen mit 50 N (Verklebungsfläche 400 mm²).

Wasserlöslichkeit

1250 mm² Spleißband wird in einem Aufschlaggerät bei 3000 U/min 15 Minuten in 150 ml Wasser bei 20°C gerührt und die Auflösung des Klebebandes optisch beurteilt.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Haftklebemasse, bestehend aus

15

55

- a) 100 Gew.-Teilen wenigstens eines wasserlöslichen Copolymerisats aus
- 55 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Vinylcarbonsäure,
- 5 bis 35 Gew.-% wenigstens eines hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acrylats,
- 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines N-substituierten (Meth-)acrylamidderivats und
- 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Vinylcarbonsäuresalzes,
- b) 50 bis 200 Gew. Teilen eines wasserlöslichen Weichmachers aus der Gruppe der Polyoxyalkylene mit einer Molekularmasse bis 1000 und
- c) 0,1 bis 8 Gew. Teilen eines Vernetzungsmittels.
- 2. Wasserlösliche Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylcarbonsäure des Copolymerisats a) aus der aus (Meth-)acrylsäure, β -Acryloyloxypropionsäure; Vinylessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure oder Itaconsäure oder Gemischen dieser Säuren bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
- 3. Wasserlösliche Haftklebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige (Meth-)acrylat des Copolymerisats a) ein Hydroxyalkyl(meth-)acrylat, insbesondere ein 2-Hydroxy-

DE 39 01 690 C1

ethyl(meth-)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth-)acrylat und/oder 4-Hydroxybutyl(meth-)acrylat ist.

4. Wasserlösliche Haftklebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das N-substituierte Acrylamidderivat des Copolymerisats a) ein N-substituiertes (Meth-)acrylamidderivat der allgemeinen Formel

$$CH_{2} = C - C - N$$
 R_{1}
 R_{2}
 R_{3}

ist in der R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Carboxylalkyl-, Carboxylaryl-, Acetylalkyl- oder Acetylalkoxyalkylgruppe, wobei R_1 oder R_2 auch ein Wasserstoffatom, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein können.

5. Wasserlösliche Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylcarbonsäuresalz des Copolymerisats a) ein Metall, vorzugsweise ein Alkalisalz, oder ein Ammoniumsalz ist.

6. Wasserlösliche Haftklebemassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche Weichmacher b) mit einer Molekularmasse unter 1000 ein Polypropylenglykol, Polyethylenglykol, Polyoxypropylen/Polyoxyethylen-Copolymer, Monoethylenglykoldimethylether und/oder Polyethylenglykoldimethylether oder ein Gemisch dieser Verbindungen ist.

7. Wasserlösliche Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Metallchelat, ein Metallsäureester, ein Epoxid, ein Aziridin, ein Triazin oder ein Melaminformaldehydharz ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Haftklebemassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat durch radikalische Polymerisation der Monomeren die Komponenten b) und c) zugesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel Aceton, Benzin mit Siedegrenzen 60/95 oder 80/110, Toluol, Isopropylalkohol, Propylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Ethylacetat oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.

10. Verwendung der wasserlöslichen Haftklebemassen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von 30 dauertemperaturbeständigen, auf feuchten Substraten haftenden Spleißbändern.

45

55

-Leerseite-